

⑪ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)4月14日
G 02 B 1/10		8106-2H	
B 32 B 7/02	1 0 3	6804-4F	
		2121-4F	
G 02 B 15/08		7915-2H	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)
G 02 B 1/04			

⑭ 発明の名称 反射防止性を有する光学物品及びその製造方法

⑮ 特 願 昭60-220420

⑯ 出 願 昭60(1985)10月4日

⑰ 発 明 者 谷 口 孝 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑱ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

反射防止性を有する光学物品及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) プラスチック基材上に設けられた表層膜が主として二酸化ケイ素からなる単層または多層の反射防止膜の表面に末端シラノール有機ポリシロキサンからなる物質が被覆され、該光学物品の表面反射率が3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることを特徴とする反射防止性を有する光学物品。

(2) 反射防止性を有する光学物品が光学用素子であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(3) 光学用素子が眼鏡用レンズであることを特徴とする特許請求の範囲第(2)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(4) 光学用素子がCRT用フィルターであることを特徴とする特許請求の範囲第(2)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(5) 基材と反射防止膜との間にハードコート層を有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の反射防止性を有する光学物品。

(6) 基材の表面に、表層膜が主として二酸化ケイ素である無機物からなる単層または多層の反射防止膜を設け、その表面に撥水性を有する末端シラノール有機ポリシロキサン含有液状組成物からなるコーティング組成物を塗布し、しかる後乾燥することを特徴とする反射防止性を有する光学物品の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は耐汚染性、耐擦傷性、耐加工性などに優れた反射防止性を有する光学物品に関するものであり、とくに光学用素子、たとえば眼鏡用レンズ、カメラ用レンズなどの光学用レンズ、さらにはCRT用の前面板として使用されるフィルターなどに利用されるものである。

## 〔従来の技術〕

透明材料を通して物を見る場合、反射光が強く、

BEST AVAILABLE COPY

反射像が明瞭であることはわずらわしく、例えば眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて眼に不快感を与えたりする。またルッキンググラスなどではガラス面上の反射した光のために内容物が判然としない問題が生ずる。

従来より反射防止のために、屈折率が基材と異なる物質を、真空蒸着法などにより基材上に被膜形成させる方法が行なわれた。この場合反射防止効果をもつとも高からしめるためには基材を被覆する物質の厚みの選択が重要であることが知られている。例えば、単層被膜においては基材より低屈折率の物質を光学的膜厚を対象とする光波長の $1/4$ ないしはその奇数倍に選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えることが知られている。

ここで、光学的膜厚とは被膜形成材料の屈折率と被膜の膜厚の積で与えられるものである。さらに複層の反射防止膜の形成が可能であり、この場合の膜厚の選択に関していくつかの提案がされている(光学技術コンタクトVol.9, No.8, 17~23, (

1971))。

一方、特開昭58-46301号公報、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報には前記の光学的膜厚の条件を満足させる複層からなる反射防止膜を液状組成物を用いて形成せしめる方法について記載されている。

近年になって、軽量、安全性、取り扱いやすさなどの長所を活かして、プラスチックを基材とした反射防止性を有する光学物品が考案され、実用化されている。その多くはプラスチックの耐熱性の低さを補う目的で表層膜に二酸化ケイ素を有する膜構成が採用されている。

[発明が解決しようとする問題点]

蒸着法により形成された反射防止膜は被膜形成材料が主として無機微化物あるいは無機ハロゲン化物であり、プラスチック基材においてはその表層膜は二酸化ケイ素が使用される。これらの反射防止膜は本質的には高い表面硬度を有する反面、手垢、指紋、汗、ヘアークリッド、ヘアースプレーなどによる汚れが目立ちやすく、また除れにく

いという欠点があった。さらには表面のすべりが悪いために傷が太くなるなどの問題点を有している。また、水に対する濡れ性が大きいために雨滴、水の飛沫が付着すると大きく拡がり、眼鏡レンズなどにおいては大面積にわたって物体がゆがんで見えるなどの問題点があった。

特開昭58-46301号公報、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報に記載の反射防止膜においても硬い表面硬度を付与するためには最表層膜中にシリカ微粒子などに代表される無機物を30重量パーセント以上含まれることが必要であるが、このような膜構成から得られる反射防止膜には表面のすべりが悪く、布などの摩擦によって傷がつき易いなどの問題点を有している。

また、これらの問題点を改良する目的で各種の表面処理剤が提案され、市販されているが、いずれも水や各種の溶剤によって溶解するために一時的に機能を付与するものであり、永続性がなく耐久性に乏しいものであった。

[問題点を解決するための手段]

本発明者は、上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、以下に述べる本発明に到達した。

すなわち本発明は下記の構成からなる。

「(1) プラスチック基材上に設けられた表層膜が主として二酸化ケイ素からなる単層または多層の反射防止膜の表面に末端シラノール有膜ポリシロキサンからなる物質が被覆され、該光学物品の表面反射率が3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることを特徴とする反射防止性を有する光学物品。

(2) 基材の表面に、表層膜が主として二酸化ケイ素である無機物からなる単層または多層の反射防止膜を設け、その表面に撥水性を有する末端シラノール有膜ポリシロキサン含有液状組成物からなるコーティング組成物を塗布し、しかる後乾燥することを特徴とする反射防止性を有する光学物品の製造方法。」

ここで、表層膜が主として二酸化ケイ素からなる単層または多層の反射防止膜とは各種の組合せ

が可能である。とくに表層膜より下層を形成する物質の膜構成は要求される性能、例えば耐熱性、反射防止性、反射光色、耐久性、表面硬度などによって実験的に定められるべきものである。

またこれらの反射防止膜を形成する二酸化ケイ素を含めた各種無機物の被膜化方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などに代表される各種のPVD法(Physical Vapor Deposition 法)がある。

前記PVD法に適した無機物としては、 $\text{SiO}_2$  以外に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CeO}_2$  などの無機酸化物が好ましく適用される。

以上のPVD法によって形成されるところの反射防止膜の最外表層膜は主として二酸化ケイ素であることが必要である。すなわち、二酸化ケイ素以外の場合には十分な表面硬度を得られないばかりか、本発明の目的である耐汚染性、耐腐蝕性の向上、さらにはこれら性能の耐久性が顕著に現わ

れない。

また、表層膜の膜厚は反射防止効果以外の要求性能によってそれぞれ決められるべきものであるが、とくに反射防止効果を最大限に発揮させる目的には表層膜の光学的膜厚を対象とする光波長の $1/4$ ないしはその奇数倍に選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えるという点から好ましい。

一方、前記表層膜の下層部については特に限定されない。すなわち、表層膜を直接基材上に被膜形成させることも可能であるが、反射防止効果をより顕著なものとするためには、基材上に表層膜より屈折率の高い被膜を1層以上被覆することが有効である。これら複層の反射防止膜の膜厚および屈折率の選択に関してもいくつかの提案がなされている(光学技術コンタクトVol9, No. 17~23, (1971))。

本発明はこれらの実質的に表層膜が二酸化ケイ素からなる単層または多層の反射防止膜の表面に末端シラノール有機ポリシロキサンからなる物質

が被覆されるものであるが、ここで末端シラノール有機ポリシロキサンとは末端にシラノール基を有するポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサンなどのポリアルキル、ポリアルケニル、あるいはポリアリーールシロキサンなどがその例として挙げられる。また、かかる末端シラノール有機ポリシロキサンの分子量は特に限定されないが、安定性、取り扱いやすさなどの点から、数平均分子量で1000~100万、さらに好ましくは2000~50万のものが使用される。

さらに前記被膜形成後の光学物品の表面反射率は3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることが必要であるが、ここで表面反射率とは被膜形成面での全光線における反射率のことであり、光学物品の両面にそれぞれ反射防止膜および被膜が形成されている場合には、その両面での反射率は6パーセント以下と定義されるものである。被膜形成後の光学物品の表面反射率が3パーセントを超える場合には、もはや反

射防止効果を期待することができない。光学物品が無色透明な場合には100%から光学物品の全光線透過率を引いた値の半分がその面の表面反射率とも言うことができる。

すなわち、表面反射率が3%を超える場合には、眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて眼に不快感を与えたりする。またルッキンググラス、CRT用フィルターなどでは面上の反射した光のために内容物、表示文字などが判然としないという問題が生ずる。

さらに、被膜形成後の光学物品においては水に対する静止接触角が60度以上であることが必要であるが、ここで水に対する静止接触角とは直径2ミリ以下の水滴を光学物品上に形成させ、その時の接触角を測定するところの液滴法による静止接触角のことである。水に対する静止接触角が60度未満の場合には耐汚染性の効果が小さく、表面すべりが悪いという問題がある。また撥水効果を期待する場合には75度以上が好ましい。

末端シラノール有機ポリシロキサンからなる被

BEST AVAILABLE COPY

膜の膜厚についてはとくに限定されるものではないが、反射防止性と水に対する静止接触角とのバランスおよび表面硬度との関係から0.5 $\mu$ mから0.001 $\mu$ m、さらに好ましくは0.3 $\mu$ mから0.005 $\mu$ mが好ましい。

次に塗布方法としては通常のコーティング作業で用いられる方法が適用可能であるが、反射防止効果の均一性、さらには反射干渉色のコントロールという観点からスピン塗装、浸漬塗装、カーテンフロー塗装などが好ましく用いられる。また作業性の点から紙、布などの材料に液を含浸させて塗布乾燥させる方法も好ましく使用される。

これらの有機物含有硬化性物質は通常揮発性溶媒に希釈して塗布される。溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、使用にあたっては組成物の安定性、二酸化ケイ素膜に対する濡れ性、揮発性などを考慮して決められるべきである。また溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明においてプラスチック基材とは、有機高

分子からなる光学物品であればいかなるものでも良いのであるが、透明性、屈折率、分散などの光学特性、さらには耐衝撃性、耐熱性、耐久性などの諸物性からみてとくにポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジェチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)、(臭素化)ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート重合体およびその共重合体、(臭素化)ビスフェノールAのモノ(メタ)アクリレートのウレタン変性モノマーの重合体およびその共重合体、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、アクリロニトリルスチレン共重合体、塩化ビニル、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが好ましい。

さらにハードコートなどの被膜材料で被覆された上記のプラスチックを基体とした反射防止膜にも好ましく適用できる。とくに本発明の無機物からなる反射防止膜の下層にある被膜材料によって付着性、硬度、耐薬品性、耐久性、染色性などの諸物性を向上させることができる。

また、硬度向上のためにはこれまでプラスチックの表面高硬度化被膜として知られる各種の材料を適用したものをを用いることができる(特公昭50-28092号公報、特公昭50-28446号公報、特公昭50-39449号公報、特公昭51-24368号公報、特開昭52-112698号公報、特公昭57-2735号公報)。さらには、(メタ)アクリル酸とペンタエリスリトールなどから得られるアクリル系架橋物であつてもよい。

本発明における末端シラノール有膜ポリシロキサン物質の塗布にあたっては、塗布されるべき反射防止膜の表面は清浄化されていることが好ましく、清浄化に際しては界面活性剤による汚れ除去、さらには有機溶剤による脱脂、フロンによる蒸気洗浄などが適用される。また密着性、耐久性の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段であり、とくに好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、酸、アルカリなどによる薬品処理などが挙げられる。

本発明によって得られる反射防止性を有する光学物品は通常の反射防止膜より汚れにくく、汚れが目立たない。さらには汚れがとれやすい、あるいは表面のすべりが良好なために傷がつきにくいなどの長所を有し、かつこれらの性能に加えて摩耗に関しても耐久性があるということから、眼鏡レンズ、カメラレンズ、双眼鏡用レンズ等の光学用レンズはもとより、各種ディスプレイ、とくにCRT用ディスプレイ、およびその前面板などに好ましく使用される。

本発明の特徴を明瞭にするため次に実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中の部数は重量部を表わす。

#### 【実施例】

##### 実施例1、比較例1

##### (1) コーティング用塗料の作成

アグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン128、7部をビーカーに入れ、液温を10℃に保ちながら0.05規定塩酸水溶液18.7

部を少しずつ滴下し、加水分解を行なった。滴下終了後この液にアークロプロピトリメトキシシラン 69.3 部を加え、10℃に冷却しながらさらに 0.01 規定塩酸水溶液 18.9 部を少しずつ滴下し、シランの加水分解物を得た。滴下終了後この液にメタノール分散シリカゾル（固形分 30%）451.6 部、ジエチレングリコールジメチルエーテル 34.4 部、メチルアルコール 263.8 部、シリコーン系界面活性剤 1.5 部、アセチルアセトンアルミニウム塩 13.5 部を加え、十分攪拌混合して塗料を得た。

#### (2) コーティングレンズの作成

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体（CR≧39）からなるレンズを先ずカセイソーダの水溶液に浸漬したのち、良く水洗乾燥し、上記(1)で作成したコーティング用組成物を引き上げ速度 10 cm/分の条件でレンズ両面に浸漬塗布し、次いで 90℃で 4 時間加熱乾燥してコーティングレンズを得た。

#### (3) 反射防止膜の作製

置して乾燥し、反射防止性を有する光学物品を得た。

#### (6) 性能評価

得られた光学物品の性能は下記の方法に従って試験を行なった。なお、比較例として末端シラノール有機ポリシロキサンを被覆しないものについても試験した。結果を第 1 表に示す。

##### (イ) 水に対する静止接触角

接触角計（協和界面科学（株）製品、CA-D 型）を使用し、室温下で直径 1.5 mm の水滴を針先に作り、これをレンズの凸面の最上部に触れさせて、液滴を作った。この時に生ずる液滴と面との角度を測定し、静止接触角とした。

##### (ロ) 外観

肉眼にて反射干渉色およびその均一性、濁りなどを観察した。

##### (ハ) 反射防止性

全光線透過率（Ti）を測定し、下式によって片面の表面反射率を求めて反射防止性を評価した。片面の表面反射率が 3 パーセント以下の場合には

前記(2)によって得られたコーティングレンズの上に無機物質の  $ZrO_2$  /  $TiO_2$  /  $Y_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SiO_2$  を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学的膜厚を  $\lambda/4$ （ $\lambda$  は 540 nm）に設定して、レンズの両面に多層被覆させた。

得られた反射防止プラスチック成形体の反射干渉色はグリーンを呈し、全光線透過率は 98.12% であった。

#### (4) 末端シラノール有機ポリシロキサン含有コーティング組成物の調製

両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン（数平均分子量 26,000）0.4 部にメチルイソブチルケトン 240 部、シクロヘキサノン 160 部をそれぞれ添加混合し、均一な溶液としたのち、さらに濾過精製を行なってコーティング組成物を得た。

##### (5) 塗布および乾燥

前記(3)で得た反射防止膜の表面に(4)で調整したコーティング組成物を 10 cm/min の引き上げ速度で浸漬塗布した。塗布後は室温条件下で 1 昼夜放

ほとんどゴースト、フレアーが感知できず、実用上問題がなかった。

#### 反射防止性（表面反射率）-

$$(100 - Ti) / 2$$

##### (ニ) 耐汚染性試験

水道水 5 ml をレンズ凹面にしたたせ、室温雰囲気下で 48 時間放置後、布で拭いた時の水垢の残存状態を観察した。水垢が除去できた時を良好とし、除去できなかった時を不良とした。

##### (ホ) 表面すべり性

指の爪でレンズ表面を引っかいた時の引っかかり具合を評価した。判定方法は次のとおりである。

○：まったく引っかからない

△：強くすると引っかかる

×：弱くしても引っかかる

##### (ヘ) 耐久性試験

アセトンを含浸させたペーパーで表面を 20 回擦った後に前記(ホ)の表面すべり性を行なった。

##### (ト) 耐摩耗性試験

レンズ表面を羊毛フェルトで 2 kg 荷重下で 50

〇回転った後に前記(イ)の水に対する静止接触角を測定して、摩耗に対する耐久性試験を行なった。

#### 比較例 2

実施例 1 においてコーティング組成物のシリコンをトリメチルシリルで末端封鎖されたポリジメチルシロキサンを使用する以外はすべて同様に行なった。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

例	試 験 結 果				
	接触角	外観性	反射防止性	耐汚染性	表面すべり性
実施例 1	101.2	良好	1.00	良好	〇
比較例 1	40.1	良好	0.95	不良	×
比較例 2	86.6	良好	1.00	良好	〇
				耐久性	耐摩耗性
				良好	90.0
				不良	—
				不良	84.4

#### 〔発明の効果〕

本発明によって得られる反射防止性を有する光学物品は以下のような効果がある。

(1) 指紋、手垢などによる汚れがつきにくく、また目立ちにくい。これらの効果が永続的に保持される。

(2) 水垢などが付着し、乾燥されても容易に除去することが可能である。

(3) 表面すべり性が良好であり、実質的に傷がつきにくい。

(4) 撥水性があるために、雨滴などが付いても容易に振り落とすことができる。

(5) ワードプロセッサなどのディスプレイの光学フィルターに使用するとき、ほこりなどの汚れがつきにくく、使用性がよい。

(6) 摩耗に対する耐久性があり、眼鏡用レンズとしての使用性がよい。

特許出願人 栗 レ 株 式 会 社